

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-003790

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/14

(21)Application number : 10-  
168236

(71)Applicant : MITSUBISHI  
CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 16.06.1998 (72)Inventor : SATO YOSHIHARU

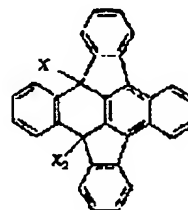
ICHINOSAWA AKIKO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

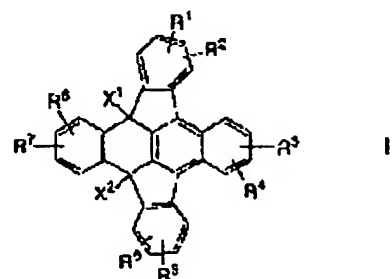
### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make an element emit light with high luminescence efficiency and stably drive the element by using specified aromatic compound, having wide optical band cap at a high melting point in a hole-inhibiting layer provided between a luminescent layer and a cathode.

**SOLUTION:** Between a luminescent layer of an organic electroluminescent element provided on a substrate and a cathode, a hole-inhibiting layer is provided. In this hole-inhibiting layer, at least one kind of compound having a structure shown by formula I is included. In the formula I, X1, X2 are hydrogen



or arbitrary substitutional groups and each aromatic ring may be substituted by an arbitrary substitutional group. It is preferable that compound shown by the formula I is compound shown by formula II. In the formula II, X1, X2 show alkyl groups, aromatic hydrocarbon ring groups, aromatic heterocyclic ring groups, each of which may independently have hydrogen atoms or substitutional groups, and R1 to R8 show hydrogen atoms, halogen atoms, alkyl groups and aralkyl groups. It is preferable that an electronic transport layer be provided between this hole inhibiting layer and the cathode.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application    withdrawal  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application] 10.06.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-3790

(P2000-3790A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B 3 K 0 0 7
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-168236

(22) 出願日 平成10年6月16日 (1998.6.16)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 市野澤 晶子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム (参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB11 CA01

CB01 DA01 DB03 EA00 EB00

FA01

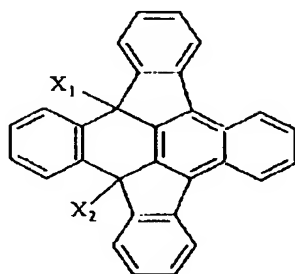
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が良く、色純度の良い青色発光が可能である有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、発光層と陰極の間に正孔阻止層が設けられており、正孔阻止層が下記一般式 (1) で表される構造を有する化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

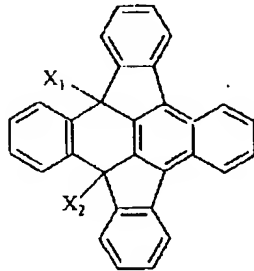


(1)

## 【特許請求の範囲】

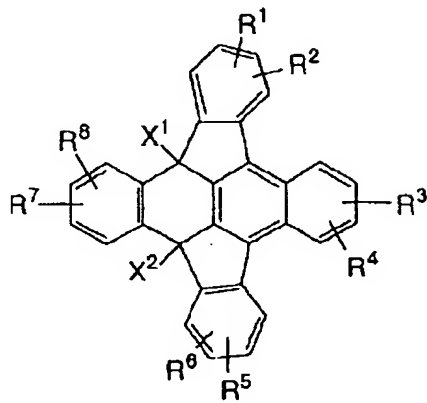
【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、発光層と陰極の間に正孔阻止層が設けられており、正孔阻止層が下記一般式(1)で表される構造を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化1】



(I)

10



(II)

(式中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、各々独立して、水素原子あるいは置換基を有していてもよいアルキル基、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を示し、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、アミド基、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表し、これらはいずれも、更に置換されていてもよい。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>またはR<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>は、それぞれ結合して環を形成していてもよい。)であることを特徴とする、請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 正孔阻止層と陰極との間に電子輸送層を設けたことを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 正孔阻止層の膜厚が、0.3～100nmの範囲にあることを特徴とする請求項1ないし3記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は水素または任意の置換基であり、また、各芳香族環は任意の置換基で置換されていてもよい。)

【請求項2】 一般式(1)で表される構造を有する化合物が

## 【化2】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EI)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEI素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50～1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い(～200V)、
  - 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEI素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキ

シキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987年) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること (J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年) で、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイの分野に応用する際の大きな課題の一つとして、発光効率の向上が挙げられる。携帯機器の表示素子への応用においては、特に、低消費電力がポイントとなる。また、小型文字表示素子への応用においては、主として、単純マトリクス駆動法が採用されるが、この方法では、高デューティ比で素子を極めて短時間に高輝度で光らせる必要があり、そのために電圧が高くなり、電力発光効率が低下するという問題がある。

【0006】これまでに報告されている有機電界発光素子では、基本的には正孔輸送層と電子輸送層の組み合わせにより発光を行っている。陽極から注入された正孔は正孔輸送層を移動し、陰極から注入されて電子輸送層を移動してくる電子と、両層の界面近傍で再結合をし、正孔輸送層及び/または電子輸送層を励起させて発光させるのが原理である。この基本的素子構造において、特に、正孔が電子輸送層を通過して、再結合せずに陰極に到達するのが、従来の素子の発光効率を制限している一つの要因となっていた。また、再結合せずに発光層を通過した正孔が、発光層と陰極の間にある別の層で電子と再結合してしまった場合、発光層とは異なる波長の光が発する為、色純度が低下するという問題もあった。

【0007】従来、電子の輸送能力が高い電子輸送材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett., 55 巻, 1489 頁, 1989年) やそれらをポリメタクリル酸メチル (PMMA) 等の樹脂に分散した系 (Appl. Phys. Lett., 61 巻, 2793頁, 1992年)、フェナントロリン誘導体 (特開平5-331459号公報)、2-1-ブチル-9,10-N,N-ジシアノアントラキノンジイミン (Phys. Stat. Sol. (a), 14 2 巻, 489 頁, 1994年) 等が報告されているが、いずれ

の場合も正孔輸送層からの正孔の通過を完全に阻止するには至っていない。

【0008】正孔阻止層に関しては、発光層と陰極との間に、発光層の第一酸化電位よりも0.1eV以上大きな第一酸化電位を有する正孔阻止層として、トリス(5,7-ジクロル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム (特開平2-195683号公報) が挙げられているが、発光効率の改善効果は実用には遠かった。同様の正孔阻止層材料として、シラシクロペンタジエンも提案されているが (特開平9-87616号公報)、駆動安定性は十分ではない。1,2,4-トリアゾール誘導体についても同様の正孔阻止機能が開示されているが、結晶化等の熱的不安定性を有している (特開平7-41759号公報)。

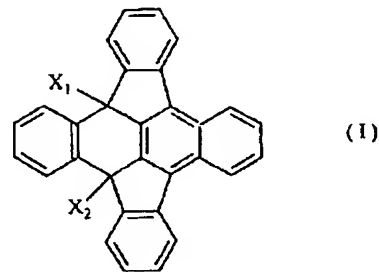
【0009】上述の理由から、正孔を完全に阻止できて再結合に寄与しない電流量を減らすことが必要であり、高発光効率かつ安定な素子を作製するための素子構造及び材料に対して、更なる改良検討が望まれていた。本発明者等は、上記実状に鑑み、高発光効率で発光させ、安定に駆動させることができる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、発光層と陰極の間に、ある特定の化合物を含有する正孔阻止層を設けることが好適であることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、発光層と陰極の間に正孔阻止層が設けられており、正孔阻止層が下記一般式(1)で表される構造を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする有機電界発光素子に在る。

#### 【0011】

#### 【化3】



【0012】(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> は水素または任意の置換基であり、また、各芳香族環は任意の置換基で置換されていてもよい。)

【0013】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。

【0014】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、通常、石英やガラスの板、金属板や金属箔、合成樹脂フィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、例えばポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂のフィルム又はシートが好ましい。合成樹脂の基板を使用する場合には、ガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも

10 一面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0015】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われる。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる (Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0016】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率がよく、かつ、注入された正孔を効

50 率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的な要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、T<sub>g</sub>として85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0017】このような正孔輸送層の材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シク

ロヘキサン、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-*p*-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N,N-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0018】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート等の高分子材料が挙げられる。

【0019】上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0020】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで10<sup>-4</sup>Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300n

m、好ましくは30～100nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる

【0021】素子の駆動電圧の低下と駆動安定性の向上を図るために、図3に示す様に、陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物、スターバスト型芳香族トリアミン、ヒドラゾン化合物、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-p-トリルアニリン、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン、ポリアニリン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物が報告されている。

【0022】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物またはフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。

【0023】好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる：

ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンコバルト (II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅 (II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛 (II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンバナジウム (IV) オキシド

5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)-21H,23H-ポルフィン

29H,31H-フタロシアニン

銅 (II) フタロシアニン

亜鉛 (II) フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅 (II) 4,4',4'',4'''-テトラアザ-29H,31H-フタロシアニン

【0024】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様に薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さ

らに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3～100nm、好ましくは10～50nmである。

【0025】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層6を移動する電子との再結合により励起されて強い発光を示す蛍光性化合物より形成される。発光層5に用いられる蛍光性化合物としては、安定な薄膜形状を有し、固体状態で高い蛍光収率を示し、正孔および/または電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0026】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、混合配位子型アルミニウム錯体 (J. SID, 5巻, 11頁, 1997年)、オキサジアゾール誘導体 (特開平2-216791号公報)、ジスチルアアリーレン誘導体 (Appl. Phys. Lett., 67巻, 3853頁, 1995年)、希土類錯体、ジスチルピラジン誘導体 (特開平2-252793号公報)、p-フェニレン化合物 (特開平3-33183号公報)、シロール誘導体 (ディスプレイアンドイメージング, 5巻, 317頁, 1997年) などが挙げられる。

【0027】また、前述の正孔輸送層材料のうち、蛍光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることが出来る。発光層5の膜厚は、通常、3～200nm、好ましくは5～100nmである。発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

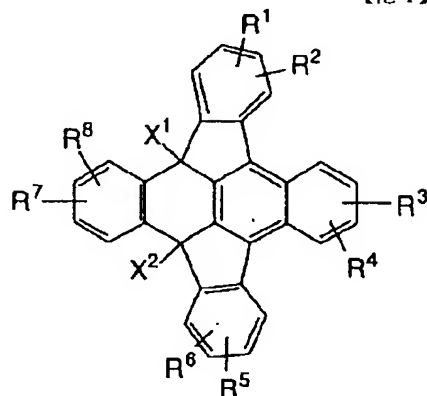
【0028】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること (J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年) 等が行われている。このドーピング手法は、発光層5にも適用でき、ドーピング材料としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレ、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM等のベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

【0029】上記のドーピング用蛍光色素以外にも、ホスト材料に応じて、レーザ研究, 8巻, 694頁, 803頁,

958頁(1980年)；同9巻、85頁(1981年)、に列挙されている蛍光色素が発光層用のドーパ材料として使用することができる。ホスト材料に対して上記蛍光色素がドーパされる量は、 $10^{-3} \sim 10$ 重量%が好ましい。

【0030】上述の蛍光色素を発光層のホスト材料にドーパする方法を以下に説明する。塗布の場合は、前記発光層ホスト材料と、ドーパ用蛍光色素、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法などの方法により正孔輸送層4上に塗布し、乾燥して発光層5を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔/電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0031】真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、ドーパする蛍光色素を別のつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-6}$  Torr程度にまで排気した後、各々のつぼを同時に加熱して蒸発させ、るつぼと向き合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のつぼを用いて蒸発させてもよい。



(II)

【0035】で表される化合物が好ましい。一般式(I)において、 $X^1$  及び  $X^2$  は、好ましくは、各々独立して水素原子；置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；置換基を有していてもよいフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基等の芳香族複素環基を示す。

【0036】前記置換基としてはフッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1

【0032】上記各ドーパントが発光層中にドーパされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドーパされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーパしたり、逆に、正孔阻止層界面近傍にドーパしてもよい。発光層5の上には正孔阻止層6が設けられる。正孔阻止層6は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。また、発光層5で再結合による生成するエキシトンが発光層内に閉じこめるために、発光層材料よりは広いバンドギャップを有することが必要である。この場合のバンドギャップは、電気化学的に決定される酸化電位－還元電位の差、または、光吸収端から求められる。正孔阻止層は電荷キャリアとエキシトンの両方を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

【0033】このような条件を満たす正孔阻止層材料として、本発明においては、前記一般式(I)で表される構造を有する高融点かつ広い光学的バンドギャップを有する化合物を用いることで、素子の発光効率、発光色の純度、耐熱性を改善した。前記一般式(I)で表される構造を有する化合物の中でも、特に下記一般式(II)

【0034】

【化4】

～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0037】前記一般式(II)において、 $R^1 \sim R^8$

は、好ましくは、各々独立して水素原子；フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロヘキシル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキ



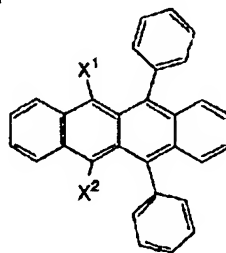
シ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基；ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基；フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等の芳香族炭化水素環基；カルバゾリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基等の芳香族複素環基を示す。これらはいずれも、更に置換基を有していてもよいが、中でも芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基は、置換基を有していても特性の良い化合物が得られる。

【0038】前記置換基としてはフッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。尚、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ または $R^7$ と $R^8$ は、それぞれ一緒になって環を形成していてもよい。

この場合、形成される環としては、好ましくは、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。一般式(1)で表される構造を有する化合物は、例えば、下記一般式(III)で表される化合物

【0039】

【化5】

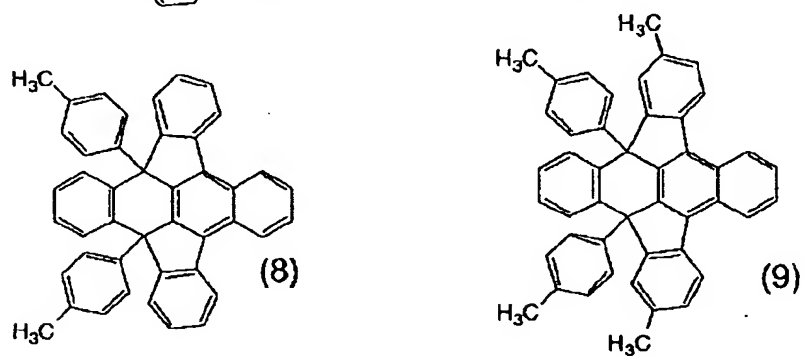
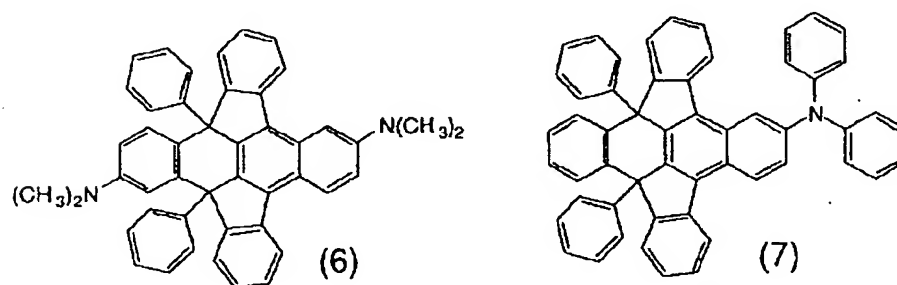
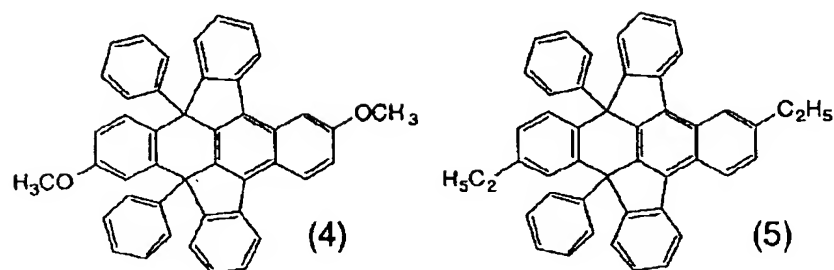
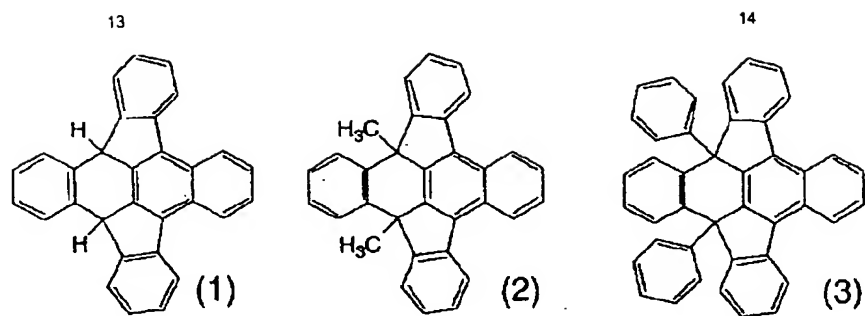


(II)

【0040】をJ. Org. Chem., 55 巻, 4190頁(1990年)に示される方法に従って合成した後、Annales de Chimie, 4巻, 365—426 頁, 1959年に示される光酸化反応により一般式(1)で表わされる化合物を得る。前記一般式(1)で表わされる構造を有する化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0041】

【化6】

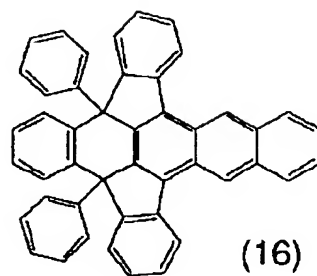
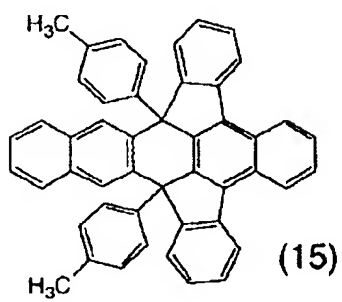
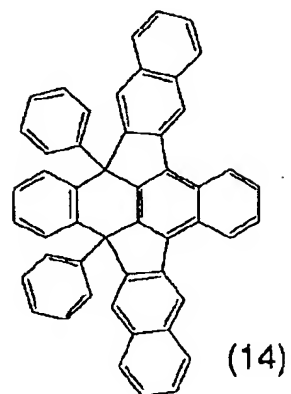
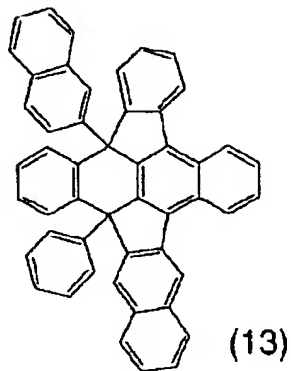
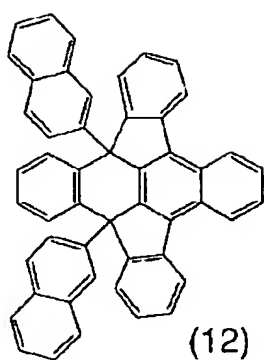
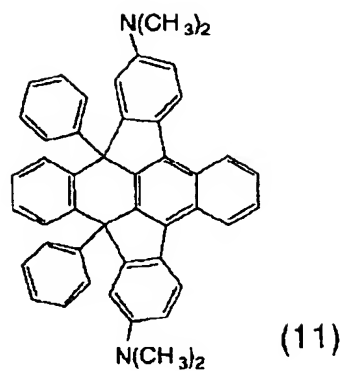
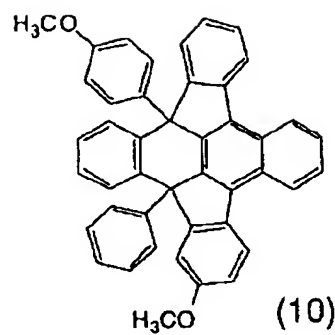


【0042】

40 【化7】

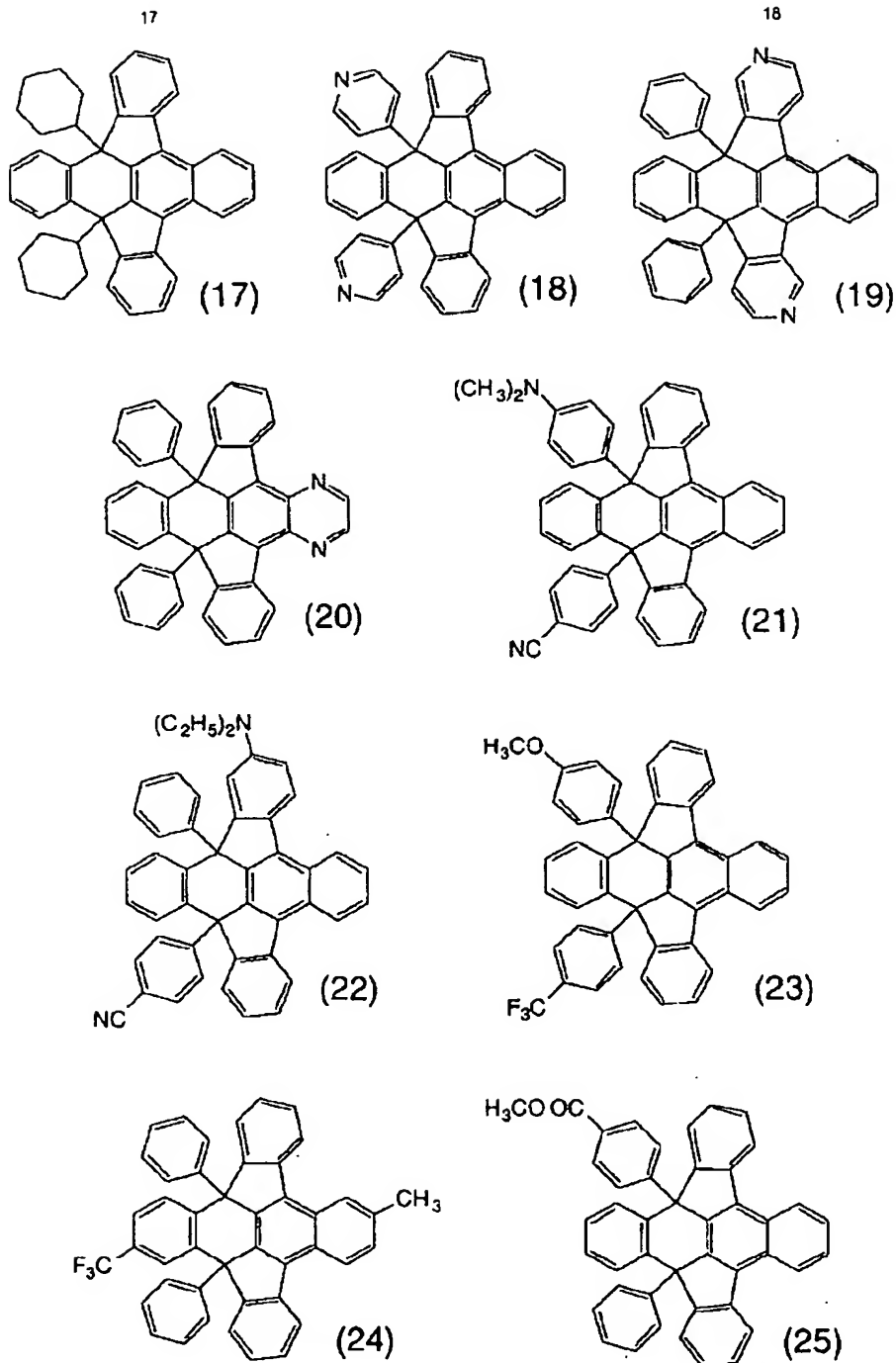
15

16



【0043】

【化8】



【0044】これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100nm、好ましくは0.5～50nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0045】素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物

より形成される。電子輸送層は、発光層での再結合により生成するエキシトンが拡散して陰極8で消光されるのを防ぐ効果を有する。

【0046】電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル

誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン

(米国特許第5,645,948号)、キノキサリン化合物(特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-1-ブチル-9,10-N,N-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0047】電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層5上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。陰極8は、電子輸送層7に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面にLiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0048】尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、正孔阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2および図3に示した前記各層構成とは逆の構成に積層することも可能である。

【0049】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機電界発光素子によれば、高い融点を有する特定の骨格を有する化合物を正孔阻止層に用いているため、素子の耐熱性が向上し、色純度のよい青色発光を得ることも可能となり、フルカラーあるいはマルチカラーの青色のサブ画素として機能するばかりでなく、蛍光変換色素と組み合わせることによりフルカラー表示素子を作製することも可能で

ある。

#### 【0050】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

#### 【0051】合成例1

化合物(3)の合成

ルブレン0.51gをDMF 25mlに120℃に加熱して溶かし、N-ブロモコハク酸イミド0.2gのDMF溶液を滴下後、8時間120℃で加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、生じた白色沈殿をメタノールで洗浄し、乾燥後、昇華精製を行い、0.27gの白色粉末を得た(収率54%)。この化合物の質量分析を行ったところ、分子量が530であり、さらにNMRスペクトルにより目的化合物であることを確認した。この化合物(3)の粉末試料についてセイコーインスツルメンツ(株)社製TG/DTA-320により示差熱分析測定したところ、融点は432℃と高い値を示した。

#### 【0052】参考例1

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。例示化合物(3)をセラミックるつぽに入れ、るつぽの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぽの温度は、290~300℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $7 \times 10^{-7}$  Torr(約 $9.3 \times 10^{-5}$  Pa)で、蒸着速度0.3nm/秒で膜厚73nmの様に透明な膜を得た。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.32eVの値を示した。可視吸収端から求めた光学的バンドギャップは2.99eVと大きな値を示した。この蒸着膜を水銀ランプ(波長350nm)で励起して測定した蛍光波長の極大は430nmで、青紫色の蛍光であった。

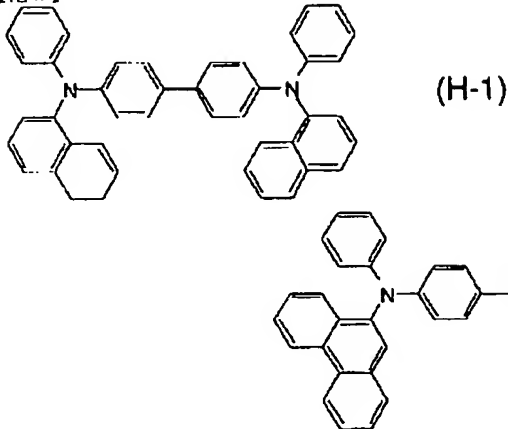
#### 【0053】実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したもの(ジオマテック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2nm幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr(約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa)以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。正孔輸送層4の材料として、下記に示す

構造式の4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(H-1)

【0054】

【化9】

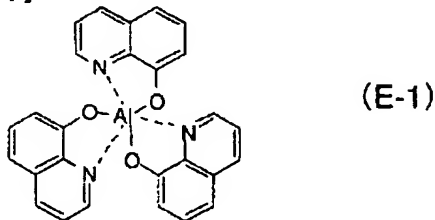


【0058】を上記正孔輸送層4の上に同様に蒸着を行なった。この時のるつぼの温度は290~310℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.6 \times 10^{-1}$  Pa)で、蒸着速度0.3nm/秒で、膜厚は30nmであった。

【0059】次に、正孔阻止層6の材料として、例示化合物(3)を発光層5の上に蒸着を行なった。正孔阻止層形成時のるつぼの温度は290~295℃の範囲で制御し、真空度は $1.1 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$  Pa)で、蒸着速度0.2nm/秒で、膜厚は20nmであった。続いて、電子輸送層7の材料として以下に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E-2)

【0060】

【化11】



【0061】を上記正孔阻止層の上に同様に蒸着を行った。この時のるつぼの温度は270~280℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $9.0 \times 10^{-7}$  Torr (約 $1.2 \times 10^{-4}$  Pa)で、蒸着速度0.3nm/秒で、膜厚は25nmであった。上記の正孔輸送層4から電子輸送層7を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

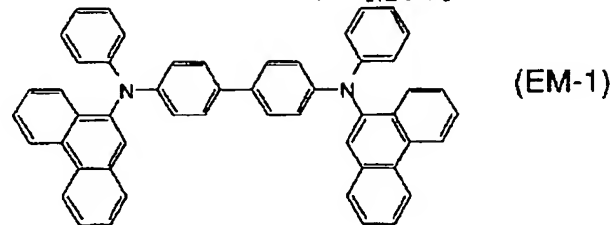
【0062】ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr

【0055】をセラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタングステンヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、255~270℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa)で、蒸着速度0.4nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。

【0056】次に、発光層5の材料として、下記に示す構造式の4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(EM-1)

【0057】

【化10】



(約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa)以下になるまで排気した。陰極8として、まず、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 $6.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $8.0 \times 10^{-4}$  Pa)で、1.5nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.4nm/秒、真空度 $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銅を、同様にモリブデンボートを用いて加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $8.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.1 \times 10^{-4}$  Pa)で膜厚40nmの銅層を形成して陰極8を完成させた。以上の3層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0063】以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、発光輝度は250mA/cm<sup>2</sup>の電流密度での値、発光効率は100cd/m<sup>2</sup>での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は100cd/m<sup>2</sup>での値を各々示す。E.L.スペクトルのピーク極大波長とC.I.E色度座標値(JIS Z8701)をあわせて示す。

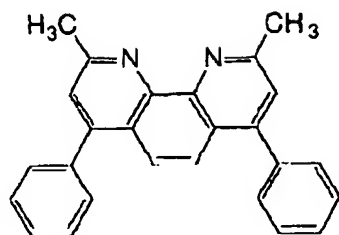
【0064】この素子は長期間保存後も、駆動電圧の顕著な上昇はみられず、発光効率や輝度の低下もなく、安定した素子の保存安定性が得られた。また、温度60℃、湿度90%の条件で96時間放置後も、発光特性の変化は実用上問題とはならないものであった。

【0065】比較例1

正孔阻止層の材料として、例示化合物(3)に代えて下記に示すフェナントロリン誘導体

【0066】

【化12】



【0067】を用いた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表1に示す。青色発光は得られたものの、正孔阻止効果が不十分である為、  
発光効率が大きく低下した。

【0068】比較例2

表1

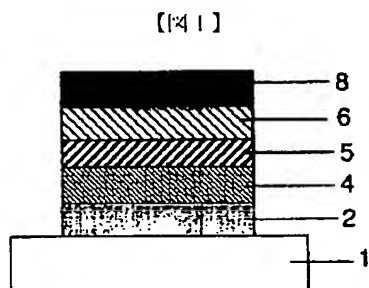
	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @250mA/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100 cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m <sup>2</sup>	発光極大波長 [nm]	CIE 色度座標	
						x	y
実施例1	1820	0.36	1.0	8.7	443	0.181	0.169
比較例1	660	0.13	0.4	9.5	444	0.171	0.153
比較例2	5580	1.10	2.4	7.1	530	0.329	0.556

【0070】

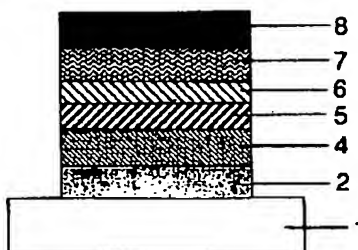
【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、特定の化合物を含有する正孔阻止層を有するために、青色発光を達成でき、また安定性の向上した素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）やマルチカラー表示素子、あるいは面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用、屋外用表示素子としては、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

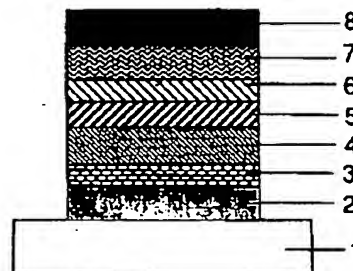
【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。



【図2】



【図3】



正孔阻止層を設けず、電子輸送層の膜厚を45nmとした他は実施例1と同様に素子を作製した。この素子の発光特性を表1に示す。目的とする青色発光は得られず、電子輸送層として用いたアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体からの緑色発光が観測された。つまり、発光層で再結合しなかった正孔が、電子輸送層で電子と再結合し発光してしまうと、発光層が発する光と波長の異なる光が発せられるため、色純度が低下することがわかる。

【0069】

【表1】

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極